

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-265517
(P2002-265517A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テータード (参考)
C 0 8 F	4/649	C 0 8 F	4 J 0 2 8
	10/00		4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-68169 (P2001-68169)

(22) 出願日 平成13年3月12日 (2001.3.12)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 石井 公一郎

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(72) 発明者 遠藤 潤

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社技術開発センター内

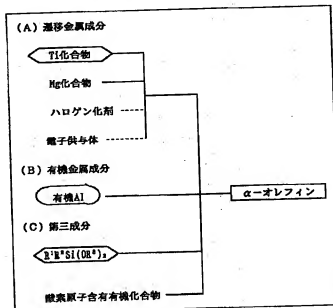
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いた α -オレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】非晶性成分を低減することによって立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造する触媒及びその重合方法の提供

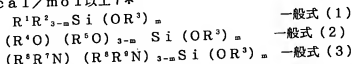
【解決手段】(A) マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須とする固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、(C) ケイ素化合物成分、ならびに (D) 酸素原子含有有機化合物成分を組み合わせる α -オレフィン重合用触媒であって、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が 52.0 kcal/mol 以上 79.0 kcal/mol 以下であることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須とする固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、(C) ケイ素化合物成分、ならびに(D) 酸素原子含有有機化合物成分を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であって、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が 52.0 kcal/mol 以上 79.0 kcal/mol 以下であることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒。

【請求項2】四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、 57.0 kcal/mol 以上 $7*$



(ここで、 R^1 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α 位炭素原子が2級又は3級の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は炭化水素基であり、 R^8 と R^9 、 R^8 と R^9 は環状を形成していてもよく、 m は $1 \leq m \leq 3$ である。)

成分(D)：酸素原子含有有機化合物成分

【請求項4】成分(D)酸素原子含有有機化合物成分が、炭酸エステル化合物、アセタール化合物、及び、エーテル化合物から選ばれた請求項1～3いずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項5】成分(D)酸素原子含有有機化合物成分が、下記の酸素原子含有有機化合物である請求項4に記載の α -オレフィン重合用触媒。

- 四塩化チタン分子に対する配位熱が、 57.0 kcal/mol ～ 66.0 kcal/mol の炭酸エステル化合物
- 四塩化チタン分子に対する配位熱が、 66.0 kcal/mol ～ 72.0 kcal/mol のアセタール化合物
- 四塩化チタン分子に対する配位熱が、 72.0 kcal/mol ～ 77.5 kcal/mol のエーテル化合物

【請求項6】請求項1～5いずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを単独重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いる α -オレフィンの重合方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分及び特定の酸素原子含有有機化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であり、また、それを用いて α -オレフィンの重

* 2.0 kcal/mol 以下である請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項3】下記の成分(A)、成分(B)、成分(C)及び成分(D)を組み合わせてなる請求項1又は2に記載の α -オレフィン重合用触媒。
成分(A)：チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有する α -オレフィン重合用固体触媒成分
成分(B)：有機アルミニウム化合物成分
成分(C)：下記の一般式のいずれかで表されるケイ素化合物成分

合を行うことにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得ることができる、 α -オレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、チタン、マグネシウム、及びハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分を使用して α -オレフィンの高立体的規則性重合体を高収率で製造するという提案が数多くなされている(例えば、特開昭57-63310号、同57-63311号、同57-63312号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138711号各公報参照)。

【0003】これらの中で、前記固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分及び電子供与体成分を併用した重合用触媒は実用性の高いものである。

【0004】しかしながら、本発明者らが知るところでは、この触媒系においても生成する α -オレフィン重合体の立体的規則性は十分とはいえず、特に最近の高結晶性 α -オレフィン重合体が要請される分野においては、非晶性成分の更なる改善が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、なお一層の非晶性成分を低減することによって立体的規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造する触媒及びその重合方法を提供するものである。

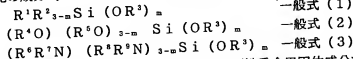
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点を解決するために、各種触媒成分について鋭意検討を行った結果、固体触媒成分に有機アルミニウム化合物成分、ケイ素化合物成分及び特定の酸素原子含有有機化合物成分を組み合わせるにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高収率で提供できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、(A) マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須とする固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、(C) ケイ素化合物成分、ならびに(D) 酸素原子含有有機化合物成分を

組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であつて、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が52.0kcal/mol以下79.0kcal/mol以下であることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒、及び、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、57.0kcal/mol以下72.0kcal/mol以下である上記の α -オレフィン重合用触媒を提供するものである。

【0008】また、本発明は、下記の成分(A)、成分*



(ここで、 R^1 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α 位炭素原子が2級又は3級の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は炭化水素基であり、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は環状を形成していてもよく、 m は $1 \leq m \leq 3$ である。)

成分(D): 酸素原子含有有機化合物成分

さらにまた、成分(D)酸素原子含有有機化合物成分が、炭酸エステル化合物、アセタール化合物、及び、エーテル化合物から選ばれた上記の α -オレフィン重合用触媒、及び、成分(D)酸素原子含有有機化合物成分が、下記の酸素原子含有有機化合物である上記の α -オレフィン重合用触媒を提供するものである。

【0010】a. 四塩化チタン分子に対する配位熱が、57.0kcal/mol~66.0kcal/molの炭酸エステル化合物

b. 四塩化チタン分子に対する配位熱が、66.0kcal/mol~72.0kcal/molのアセタール化合物

c. 四塩化チタン分子に対する配位熱が、72.0kcal/mol~77.5kcal/molエーテル化合物

また、上記の α -オレフィン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】 $\langle \alpha$ -オレフィン重合用触媒 \rangle 本発明に用いられる触媒は、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び特定の成分(D)を組み合わせてなるものである。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び成分(D))のみであるということの意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

【0012】(1) 固体触媒成分(成分(A))

本発明で用いられる固体触媒成分は、チタン、及び、マグネシウムを必須成分として含有してなる α -オレフィ

* (B)、成分(C)及び成分(D)を組み合わせる上記の α -オレフィン重合用触媒を提供するものである。

【0009】成分(A): チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有する α -オレフィン重合用固体触媒成分

成分(B): 有機アルミニウム化合物成分

成分(C): 下記の一般式のいずれかで表されるケイ素化合物成分

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)

の立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の四成分以外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

【0013】チタン、マグネシウム、及び、ハロゲンを含む固体触媒成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号、同63-108008号、同63-264607号、同63-264608号、特開平1-79203号、同1-98603号、同7-258328号、同8-269125号、同11-21309号各公報等に記載のものが使用される。

【0014】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、金属マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマ

ネシウム等のMg (OR¹⁰)_{2-n}X_n (ここで、R¹⁰は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、nは0 ≤ n ≤ 2である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0015】またチタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR^{11})_4-pX_p$ (ここで、 R^{11} は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 4$ である。)で表される化合物が挙げられる。

[illegible]

【0017】また TiX' 、(ここで、 X' はハログ

1069) に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ 、 $\text{H}_2\text{H}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ClCOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 等が挙げられる。

【0018】また、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ を水素で還元したもので、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したものを含む、 TiB 、 r_3 、 $Ti(OC_2H_5)_4Cl$ 、 $TiCl_3$ 、ジクロロベンゼンチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でも $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl_3$ 等が好ましい。

【0019】ハロゲンは、上述のマグネシウム及び（又は）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン種、例えば $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $EtAlCl_2$ 、 Et_2AlCl 等のアルミニウムのハロゲン化物や BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 等のホウ素のハロゲン化物、 $SiCl_4$ 、 $MeSiCl_3$ 等のケイ素のハロゲン化物、 PCl_3 、 PCl_5 等のリンのハロゲン化物、 WCl_6 等のタングステンのハロゲン化物、 $MoCl_5$ 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成

分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0020】さらに、この固体触媒成分を製造する場合に、任意成分として、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。この固体触媒成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートののような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含硫黄電子供与体などを例示することができる。

【0021】より具体的には、

(イ) メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオールなどの炭素数1ないし18のアルコール類。

(ロ) フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトール、1, 1'-ビ-2-ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類。

(ハ) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトンなどの炭素数3ないし15のケトン類。

(二) アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オク
チルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、
ナフトアルデヒドなどの炭素数 2 ないし 15 のアルデヒ
ド類。

(ホ) キ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セソルブ、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、α-ブチロラクトン、クリリン、フタリドなどの有機酸モノエステル。又は、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチル、コハク酸エチル、マレイン酸ジブチル、1, 2-シクロヘキサカルボン酸ジエチル、炭酸

金属化合物
周期律表第Ⅰ族～第Ⅱ族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第Ⅰ族～第Ⅱ族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基—金属結合を持つ。その場合は有機基としては、炭素数1～20程度、好ましくは1～6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一

9 つが有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価（もしそれがあれば）は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基（ヒドロカルビル基は、炭素数1〜20程度、好ましくは1〜6程度）、あるいは酸素原子を介した当該金属（具体的には、メチルアルモキサンの場合の $-O-Al(CH_3)-$ ）その他で充足される。

【0026】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、 n -ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムブromide等の有機マグネシウム化合物、(ハ)エチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルモキサン等の有機アルミニウム化合物がある。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0027】上記任意成分(a)及び(b)は、一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0028】成分(A)の製造成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、又は必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間及び/又は最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。

【0029】前記の成分(A)を構成する各成分の接触条件は、酸素の存在下で実施する必要があるものの、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉砕機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族又は芳香族の炭化水素及びハロゲン化炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0030】成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。タン化化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $0.0001 \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。ハロゲ

ン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はタン化化合物及び(又は)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $0.01 \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.1 \sim 100$ の範囲内である。電子供与体の使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $0.001 \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 5$ の範囲内である。

【0031】任意成分としてのビニルシラン化合物を使用するときの使用量は、成分(A)を構成するタン成分に対するモル比で、 $0.001 \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 100$ の範囲内である。任意成分としての有機金属化合物を使用するときの使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $0.001 \sim 100$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。

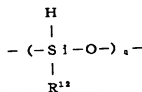
【0032】成分(A)は、例えば以下のような製造方法により製造される。

【0033】(イ)ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、タン含有化合物を接触させる方法。

【0034】(ロ)アルミナ又はマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、タンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

【0035】(ハ)ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシド及び特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、タンハロゲン化合物及び/又はケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄する方法。このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0036】



(ここで、 R^{q} は炭素数1〜10程度の炭化水素基であり、 q はこのポリマーケイ素化合物の粘度が $1 \sim 100$ センチストークス程度となるような重合度を示す。)具体的には、メチルハイドロジェンポリシロキサン、エチルハイドロジェンポリシロキサン、フェニルハイドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルハイドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタンシロキサン等が好ましい。

【0037】(ニ)マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシド及び/又は電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤又はタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、タン化化合物を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

11

【0038】(ホ) グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタン化合物を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

【0039】(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤及び/又はチタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

【0040】これらの製造方法の中でも(イ)、(ハ)、(ニ)及び(ヘ)が好ましい。成分(A)は、その製造の中間及び/又は最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族又は芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン等)で洗浄することができる。

【0041】本発明で使用する成分(A)としては、ヒニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、2,4-ペンタジエン、2,6-オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサジエン、trans-2, trans-4-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0042】成分(A)中のチタン成分と上記のヒニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ヒニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001~100グラム、好ましくは0.1~50グラム、さらに好ましくは0.

5~10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150℃、好ましくは0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α -オレフィンの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのときヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。また、予め、成分(A)、成分(B)と成分(C)の接触し、予備重合を行うこともできる。

【0043】(2)有機アルミニウム化合物成分(成分(B))

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物成分(成分(B))の具体例としては、 $R^{13}_{3-s}AlX$ 又は $R^{14}_{3-s}Al(OR^{15})$ 。(ここで、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子であり、 R^{15} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、r及びsはそれぞれ $0 \leq r < 3$ 、 $0 < s < 3$ である。)で表されるものがある。

【0044】具体的には、

(イ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム。

(ロ) ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

(ハ) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

(ニ) ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。

【0045】これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R^{16}_{3-t}Al(OR^{17})$ 。(ここで、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なる、tは0<t≤3である。)で表されるアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。

【0046】成分(B)の有機アルミニウム化合物成分と成分(A)の固体触媒成分とのチタン成分との割合は、 $Al/Ti = 1 \sim 1000 \text{モル/モル}$ が一般的であり、好ましくは、 $Al/Ti = 10 \sim 500 \text{モル/モル}$

10

20

30

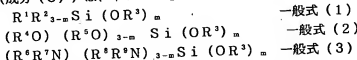
40

50

の割合で使用される。

・【0047】(3) ケイ素化合物成分(成分(C))

本発明で用いられるケイ素化合物(成分(C))は、下*



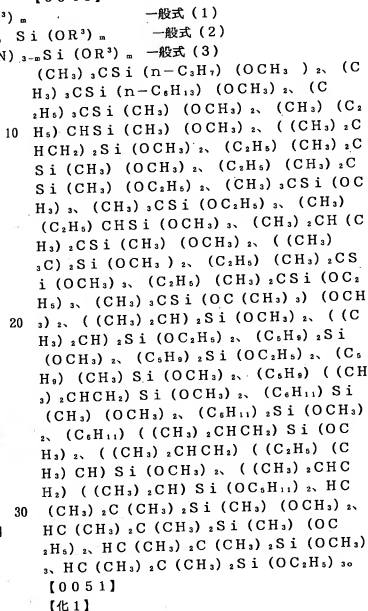
(ここで、R¹はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα位炭素原子が2級又は3級の脂肪族炭化水素基であり、R²はR¹と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は炭化水素基であり、R⁶とR⁷、R⁸とR⁹は環状を形成していてもよく、mは1≦m≦3である。)で表されるものである。

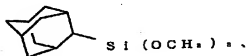
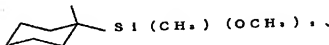
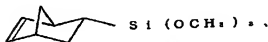
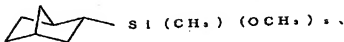
【0049】ここで、R¹は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα位炭素原子が2級又は3級の脂肪族炭化水素基であり、R¹が分岐脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常3~20、好ましくは3~10である。また、R¹が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは5~10である。R²はR¹と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、炭素数は通常1~20、好ましくは1~10であり、含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄である。R³は炭化水素基であり、炭素数は通常1~20、好ましくは1~10である。R⁴、R⁵は炭化水素基であり、炭素数は通常1~20、好ましくは分岐脂肪族炭化水素基又は環状脂肪族炭化水素基で炭素数は3~20である。R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は炭化水素基であり、炭素数は通常1~20、好ましくはR⁶とR⁷、R⁸とR⁹が環状を形成して、炭素数が4~20である。

【0050】本発明で使用できるケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。(CH₃)₃CSi(CH₃)₂(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSi(CH(CH₃)₂)(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSi(CH₃)(OC(CH₃)₂CH₂)₂、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(OCH₃)₂、

*記の一般式のいずれかで表されるケイ素化合物成分である。

【0048】





[0053] これらの中で好ましいのは、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$
 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}$
 $(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{C}$
 $\text{H}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O}$
 $\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}$
 $\text{H}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$
 $_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}$
 $(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、等が挙げられる。

【0055】(4) 酸素原子含有有機化合物成分 (成分 (D))

本発明で用いる酸素原子含有有機化合物(成分(D))は、分子科学計算により求めた四塩化チタン分子に対する当該化合物の配位熱が、52.0kcal/mol以上、79.0kcal/mol以下、好ましくは55.0kcal/mol以上、77.5kcal/mol以下、特に好ましくは57.0kcal/mol以上、72.0kcal/molのものである。

2. 20 kcal/mol 四塩化チタン分子は非晶性成分を生成する触媒活性点を簡易的に表現したものである。配位熱が 52.0 kcal/mol より小さい場合は、固体触媒成分中のチタンと酸素原子含有有機化合物成分の相互作用が弱く、非晶性成分を生成する触媒活性点を十分に封鎖できないため、好ましくない。また配位熱が 79.0 kcal/mol より大きい場合は γ -乗素化合物の作用を阻害するため、十分な非晶性成分低減の効果が得られず、極端な場合は非晶性成分が増加する。

【0057】配位熱 ΔE は量子化学計算を用いて(式1)より算出される。

【0058】 $\Delta E = E_1 + E_2 - E_3$ (式1)

E₁は四塩化チタン分子の全エネルギー
E₂は酸素原子含有有機化合物分子の全エネルギー
E₃は四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造の全エネルギー
分子の構造は熱運動によって変化している。分子のエネルギーはその構造によって決まるため、やはり熱運動により変化する。その中でも最も存在しやすい構造の目安として、エネルギーが最低である構造（最安定構造）が

よく用いられる。本発明では分子動力学計算を活用することにより、四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造の最安定構造を求める。得られた最安定構造をもとに、量子化学計算でE₁、E₂、E₃を求め、(式1)より配位熱ΔEを計算する。

【0059】本発明に使用される酸素原子含有有機化合物成分としては、炭酸エステル化合物、アセタール化合物、エーテル化合物などを例示することができる。

【0060】四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、下記の範囲でものが特に好ましい。

【0061】a. 炭酸エステル化合物については、57.0kcal/mol~66.0kcal/mol、好ましくは57.0kcal/mol~64.0kcal/mol

b. アセタール化合物については、66.0kcal/mol~72.0kcal/mol、好ましくは66.1kcal/mol~70.1kcal/mol

c. エーテル化合物については、72.0kcal/mol~77.5kcal/mol

なお、アセタール化合物においては、酸素間を結合する骨格炭素が脂環式化合物の一員であるか、又は、脂環式基もしくはアリール基と結合したものであることが好ましい。

【0062】より具体的には、

(イ) 炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸イソプロピル、炭酸ブチル、炭酸ヘキシル、炭酸ヘプチルなどの炭酸エステル化合物。

(ロ) ジメチルアセタール、ジエチルアセタール、ジプロピルアセタール、ジブチルアセタール、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、アセトンジプロピルアセタール、アセトンジブチルアセタール、ジフェニルジメチルシメタン、トープチルメチルジメチルシメタン、ジトープチルジメチルシメタン、1,1-ジメチルシクロペンタン、1,1-ジメチルシクロヘキサンなどのアセタール化合物。

(ハ) 1,3-ジメチルシクロペンタン、2-ジメチル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2-トープチル-2-メチル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2-トープチル-2-イソプロピル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメチルシクロペンタン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメチルシクロペンタン、1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジメチル-1,3-ジエトキシプロ

ン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジエトキシプロパン、1,3-ジブトキシプロパン、1,3-ジブトキシプロパン、1,2,3-トリメトキシプロパン、1,1,1-トリメトキシメチルエタンなどのエーテル化合物等を挙げることができる。これらの酸素原子含有有機化合物は、二種類以上用いることもできる。

【0063】成分(D)の酸素原子含有有機化合物成分と成分(B)の有機アルミニウム化合物成分との割合は、有機アルミニウム化合物成分の使用量に対してモル比で0.001~1の範囲内がよく、好ましくは0.005~0.5の範囲内である。

【0064】〈α-オレフィン重合〉本発明のα-オレフィン重合は、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合又は気相重合に適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒が用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合又は多段式重合等いかなる方法でもよい。重合温度は、通常30~200℃程度、好ましくは50~150℃であり、そのとき分子重量調節剤として水素を用いることができる。

【0065】本発明の触媒系で重合するα-オレフィンは、一般式R¹-CH=CH₂（ここで、R¹は炭素数1~20の炭化水素基であり、分枝基を有してもよい。）で表されるものである。具体的に、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのα-オレフィン類がある。これらのα-オレフィンの単独重合のほかに、α-オレフィンと共重合可能なモノマー（例えば、エチレン、α-オレフィン、ジエン類、スチレン類等）との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては15重量%まで、ブロック共重合においては50重量%まで使用することができる。

【0066】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。本発明における計算値及び各物性値の測定方法及び装置を以下に示す。

【0067】【配位熱】以下本発明で用いた分子科学計算方法につき説明する。

【0068】1. 分子動力学計算

四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造、それぞれの最安定構造を求めるため、分子動力学計算を実施する。

【0069】(1) 使用ソフトウェア
米国MSI社製の画像インターフェースInsight II (4.0.0.P+)を介して、同社の分子動力学計算モジュールDiscover3 (Discover version 99.1)を使用した。また計算結果の表示に関して、同社の分子動力学計算結果表示モジュ

ールAnalysisを用いた。

・【0070】(2) 分子力場の設定

ソフトウェア内蔵の分子力場E S F Fを使用する。四塩化チタン分子に関しては、チタン原子には4面4配位の力場を指定し、塩素原子には塩素イオンの力場を指定する。四塩化チタンへ酸素原子含有有機化合物が配位した構造については、配位する酸素原子とチタン原子の間に結合を設定し、これに対応する配位数の4面の力場をチタン原子に指定する。尚、原子間の非結合相互作用のカットオフ距離は2.5 Åとし、スプライン幅、バッファ幅は共に5 Åに設定した。その他の条件は当該ソフトウェアのデフォルト値を用いた。

【0071】(3) 分子動力学計算

四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造、それぞれにつき温度1000ケルビン、時間ステップ1フェムト秒の分子動力学計算を実施する。1000フェムト秒毎に分子構造を50回抽出する。得られた50構造は全て分子力場法に最適化し、その内でエネルギーが最も低い構造を最安定構造として選ぶ。構造最適化の収束判定条件は当該ソフトウェアのデフォルト値を用いた。

【0072】2. 量子化学計算

分子動力学計算で得られた最安定構造を元に、配位熱を計算する。

【0073】(4) 使用ソフトウェア

米国Wavefunction社の量子化学計算ソフトウェアSpartanversion 5.0を用いた。

【0074】(5) 計算手法

制限ハートリー・フォック法(RHF法)により算出した。基底関数はソフトウェア内蔵のSTO-3Gを用いた。構造最適化計算時の反復回数上限は150回とし、その他の条件は当該ソフトウェアのデフォルト値を用いた。

【0075】(6) 配位熱の計算

四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造、それぞれにつき分子動力学計算で得られた最安定構造を初期構造として構造最適化を実施する。得られた最適化構造の分子の全エネルギーを用いて、(式1)により配位熱 ΔE を算出する。

$$【0076】\Delta E = E_1 + E_2 - E_3 \quad (式1)$$

E_1 は四塩化チタン分子の全エネルギー

E_2 は酸素原子含有有機化合物分子の全エネルギー

E_3 は四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造の全エネルギー

なお、酸素原子含有有機化合物中に複数の酸素原子がある場合、四塩化チタンへの配位の仕方は配位する酸素原子数などにより複数考えられる事になる。この場合、全

ての可能性について配位熱を求め、その中で最大の配位熱を採用する。

【0077】上述した分子科学計算方法を用いて、表1に示す酸素原子含有有機化合物につき、四塩化チタン分子への配位熱を計算した。その結果を表1に示す。

【0078】【MFR】

装置：タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法：JIS-C-6758に準拠した。

【0079】【CXS】

測定方法：試料(約5g)を140℃のキシレン(30ml)中に一度完全に溶解させてから、23℃に冷却し、12時間放置した後に濾過し、その濾液を除去して溶けていた固形物を回収して、回収した固形物の重量割合を求めた。

【0080】実施例-1

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₂を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのものを)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0081】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄ 0.4モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにフタル酸クロライド0.024モルを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄ 2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄ 2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.6重量%であった。

【0082】【プロピレンの重合】攪拌及び温度制御装置を有する内容積3.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブを真空中で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分(B)としてA1(C₃H₆)₂を550ミリグラム、成分(C)として(t-C₄H₉)₂Si(CH₃)₂(OCH₃)₂を80ミリグラム、成分(D)として炭酸メチルを43ミリグラム及び水を8000ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを1000グラム導入して、内部温度を75℃に合わせた後に、上記で製造した成分(A)を7ミリグラム圧入し

て、プロピレンを重合させた。1時間後にエタノールを10ミリリットル圧入して重合を終了し、得られたポリマーを回収し乾燥させた。その結果、86.9(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=70(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=0.8(wt%)であった。

【0083】実施例-2

実施例-1の成分(D)の炭酸メチルに代わり1,1-ジメトキシシクロヘキサンを70ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、103.1(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=37(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.45(g/cc)、CXS=1.0(wt%)であった。

【0084】実施例-3

実施例-1の成分(D)の炭酸メチルに代わり2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを91ミリグラム、水を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、173.1(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=38(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.46(g/cc)、CXS=0.8(wt%)であった。

【0085】比較例-1

実施例-1の成分(D)の炭酸メチルを使用せず、水を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、204.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=25(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=1.5(wt%)であった。

【0086】比較例-2

実施例-1の成分(D)の炭酸メチルに代わり酢酸メチルを36ミリグラム、水を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、208.8(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=40(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.46(g/cc)、CXS=1.5(wt%)であった。

【0087】比較例-3

実施例-1の成分(D)の炭酸メチルに代わり1,2-ジメトキシエタンを43ミリグラム、水を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、95.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=35(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.44(g/cc)、CXS=6.1(wt%)であった。

【0088】実施例-4

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95℃で2時間反

応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0089】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄0.4モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルに酢酸ブチルセルロース0.024モルを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.6重量%であった。

【0090】【プロピレンの重合】成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)の(t-C₄H₉)₂Si(C₂H₅)(OCH₃)₂の代わり(t-C₄H₉)₂Si(n-C₄H₉)(OCH₃)₂を90ミリグラム、成分(D)の炭酸メチルの代わり炭酸エチルを57ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、155.6(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=62(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=0.8(wt%)であった。

【0091】実施例-5

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄20ミリリットルを導入し、90℃に昇温してフタル酸ジ-n-ブチル2.5ミリリットルを導入し、さらに110℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いでTiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.7重量%であった。

【0092】【プロピレンの重合】成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)の(t-C₄H₉)₂Si(CH₃)(OCH₃)₂の代わり(C₂H₅)₂Si

10

20

30

40

50

(OCH₃)₂: 110ミリグラム、成分(D)の炭酸メチルに代わり1, 1-ジメトキシシクロペンタンを63ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、97.9(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=40(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.45(g/cc)、CXS=1.1(wt%)であった。

【0093】実施例-6

【成分(A)の製造】十分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂ 10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄ 20ミリリットルを導入し、90℃に昇温して2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシシクロペンタン2.5ミリリットルを導入し、さらに110℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いでTiCl₄ 20ミリリットル及びトルエン 100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘ

プタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄ 20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.7重量%であった。

【プロピレンの重合】成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)の(t-C₄H₉)₂Si(CH₃)(OC₂H₅)₂の代わり(C₂H₅)₂Si(OCH₃)₂を180ミリグラム、成分(D)の炭酸メチルに代わり1, 1, 1-トリメトキシメチルエタンを78ミリグラム、水素を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、146.7(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=36(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=1.0(wt%)であった。

【0094】

【表1】

	成分(D) 酸素原子 含有有機化合物	配位熱 kcal/mol	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	II wt%
実施例-1	炭酸メチル	57.0	86.9	70	0.47	0.8	97.8
実施例-2	1,1-ジメトキシシクロペンタン	70.5	103.1	37	0.45	1.0	97.3
実施例-3	2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシシクロペンタン	72.3	173.1	38	0.46	0.8	97.7
比較例-1	なし		204.2	25	0.47	1.5	96.7
比較例-2	酢酸メチル	51.2	208.8	40	0.46	1.5	96.6
比較例-3	1,2-ジメトキシエタン	79.3	95.2	35	0.44	6.1	87.0

【表2】

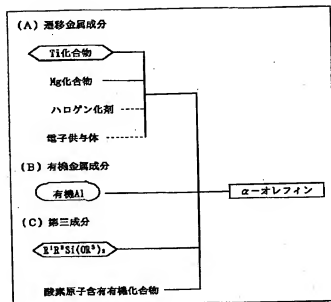
【0095】

	成分(D) 酸素原子 含有有機化合物	配位熱 Kcal/mol	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	II wt%
実施例-4	炭酸エチル	60.9	155.6	62	0.47	0.8	98.1
実施例-5	1,1-ジメトキシシクロペンタン	73.4	97.9	40	0.45	1.1	97.3
実施例-6	1,1,1-トリメトキシメチルエタン	76.9	146.7	36	0.47	1.0	97.6

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC02A AC03A
 AC04A AC05A AC06A AC07A
 AC09A AC10A AC13A AC14A
 BA00A BA01A BA01B BA02B
 BB00A BB01B BC05A BC06A
 BC14B BC15B BC16B BC17B
 BC24B BC27B BC34B BC39B
 CA08A CA15A CA22A CA25A
 CB27C CB29C CB30C CB35A
 CB36A CB56A CB59C CB92B
 EA01 EB03 EB04 EB05 EB07
 EB08 EB09 EB10 EC01 EC02
 FA01 FA02 FA04 FA07 GA26
 4J128 AA01 AB01 AC02 AC03 AC04
 AC05 AC06 AC07 AC09 AC10
 AC13 AC14 AD00 BA00A
 BA01A BA01B BA02B BB00A
 BB01B BC05A BC06A BC14B
 BC15B BC16B BC17B BC24B
 BC27B BC34B BC42B CA08A
 CA15A CA22A CA25A CB27C
 CB29C CB30C CB35A CB36A
 CB56A CB59C CB92B EA01
 EB03 EB04 EB05 EB07 EB08
 EB09 EB10 EC01 EC02 FA01
 FA02 FA04 FA07 GA26